

# MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTOR WIRE ROD

**Publication number:** JP3095808 (A)

**Publication date:** 1991-04-22

**Inventor(s):** SHIBUYA KAZUYUKI; HAYASHI SEIJI; OGAWA RIKURO +

**Applicant(s):** KOKUSAI CHODENDO SANGYO GIJUTS; KOBE STEEL LTD +

**Classification:**

**- International:** C01G3/00; B28B1/00; C01G1/00; H01B12/04; H01B13/00; C01G3/00; B28B1/00; C01G1/00; H01B12/04; H01B13/00; (IPC1-7): B28B1/00; C01G3/00; H01B12/04; H01B13/00

**- European:**

**Application number:** JP19890230757 19890906

**Priority number(s):** JP19890230757 19890906

## Abstract of JP 3095808 (A)

**PURPOSE:**To obtain a superconductor wire rod having high superconductivity transition temperature and with small escape of oxygen by filling a sheath material with a specific raw material powder mixture and drawing and then having it subjected to hot hydrostatic pressing treatment to generate a specific oxide superconductor to be sintered. **CONSTITUTION:**After a sheath material is filled with a mixture of raw material powder for manufacturing oxide superconductor composed of R (one or more elements selected among a group including Y and lanthanide rare earth elements), Ca, Ba, Cu and O and drawn, this is subjected to hot hydrostatic pressing treatment under a mixed atmosphere of inactive gas and oxygen gas in a temperature range from 850 to 1100 deg.C so that an oxide superconductor containing oxide expressed as  $(R_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$  where x refers to 0.001 to 0.5 is generated and then sintered. With manufacturing method of this constitution, a  $(R_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$  type oxide superconductor wire rod having superconductivity transition temperature sufficiently higher than liquid nitrogen and with small escape of oxygen under high temperature environments can be obtained.

~~~~~  
Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-95808

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月22日

H 01 B 13/00  
B 28 B 1/00  
C 01 G 3/00  
// H 01 B 12/04

HCU Z 7244-5G  
ZAA H 7224-4G  
ZAA 7158-4G  
ZAA 8936-5G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超電導体線材の製造方法

⑯ 特 願 平1-230757

⑰ 出 願 平1(1989)9月6日

⑱ 発 明 者 渋谷 和 幸 兵庫県神戸市北区泉台1-6-14  
⑱ 発 明 者 林 征 治 兵庫県神戸市垂水区高丸7-3  
⑱ 発 明 者 小 川 陸 郎 兵庫県神戸市北区泉台3-12-11  
⑲ 出 願 人 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号  
⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一

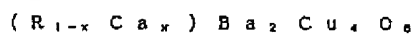
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化物超電導体線材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

R (但しRはY及びランタニド系希土類元素よりなる群から選択される1種以上の元素)、Ca、Ba、Cu、Oからなる酸化物超電導体製造用原料粉末混合物を、シース材に充填して伸縮した後、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気下、850～1100℃の温度範囲で熱間静水圧加圧処理することにより、



(但し、xは0.001～0.5、Rは前と同じ意味)で示される酸化物を含む酸化物超電導体を生じ、次いで焼結することを特徴とする酸化物超電導体線材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な酸化物超電導体線材を製造する方法に関し、詳細には超電導遷移温度(以下単に

T<sub>c</sub>と記すことがある)が液体窒素温度を超え、また加工中に酸素を放出して上記T<sub>c</sub>が変動するといった問題の少ない酸化物超電導体線材を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

液体窒素温度を超えるT<sub>c</sub>(例えば90K)をもつ代表的酸化物超電導体として、三層構造ペロブスカイトR<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(但しRはY若しくはランタニド系希土類元素よりなる群から選択される1種以上の元素)が発見されている[Appl. phys. Lett. Vol.51 (1987)P57]。

しかしながら上記酸化物超電導体は、構成成分である酸素原子が加工時の熱影響によって抜け出し易いという性質を有しており、従って加工時の熱処理条件等で酸素含有量が変化し、それに伴って斜方晶-正方晶転移を起こし、この相転移によってT<sub>c</sub>も0Kから90Kまでの範囲で大きく変動することが知られている[Phys. Rev. B36 (1987) P5719]。

例えばR<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>粉末を銀パイプに充

填し、これを冷間線引加工によって線状にした後、粉末部の焼結熱処理(800~900℃)によって超電導線材とする方法(銀シース線材法)を採用した場合、焼結熱処理時に酸素原子が抜けてしまい、超電導特性が劣化してしまうという欠点があった。

これに対して、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物は、850℃付近まで加熱しても酸素の抜け出しが見られず、しかも $T_c$ が80K付近にあって、液体窒素温度を上回るもので、実用上からも重要な物質であると注目されている。

#### [発明が解決しようとする課題]

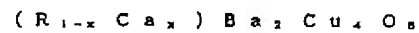
しかしながら、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物は $T_c$ が液体窒素温度を上回るとはいうものの、その程度はわずかであり、液体窒素温度マージンが小さすぎることから実用化が困難であり、より高い $T_c$ を示すものを開発することが期待されている。

本発明はこうした技術的課題を解決する為になされたものであって、その目的は、液体窒素温度

よりも十分高い $T_c$ を有し、且つ加工時の高温下で酸素を放出して上記 $T_c$ が変動するといった問題の生じない様な酸化物超電導線材を製造する方法を提供することにある。

#### [課題を解決する為の手段]

上記目的を達成し得た本発明とは、 $R$ (但し $R$ は $Y$ 及びランタニド系列希土類元素よりなる群から選択される1種以上の元素)、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{O}$ からなる酸化物超電導体製造用原料粉末混合物を、シース材に充填して伸線した後、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気下、850~1100℃の温度範囲で熱間静水圧加圧処理することにより、



(但し、 $x$ は0.001~0.5、 $R$ は前と同じ意味)で示される酸化物を含む酸化物超電導体を生成し、次いで焼結する点に要旨を有する酸化物超電導線材の製造方法である。

#### [作用]

本発明者らは、液体窒素温度よりも十分高い

$T_c$ を有し、且つ製造時の高温においても酸素の抜けが生じない様な安定な超電導線材を実現すべく、様々な角度から検討を加えた。

まず三層構造ペロブスカイト $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 型結晶構造における1重の $\text{CuO}$ 鎖が2重の $\text{CuO}$ 鎖になった $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物において、 $R$ の0.1~50原子%を $\text{Ca}$ に置換した $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物は $T_c$ が液体窒素温度より十分高くなり且つ850℃付近まで酸素の抜け出しがなく安定に加工し得ることが分かった。

そしてこうした特性を生かすべく、その具体的製造手段について更に検討した。その結果、 $R$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{O}$ 等からなる原料粉末をシース材に充填した後、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気下、850~1100℃の温度範囲で熱間静水圧加圧処理(以下HIP処理ということがある)し、次いで焼結すれば、化学組成式が $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ である酸化物超電導線材が形成できることを見出し、本発明

を完成した。

本発明におけるHIP処理は、不活性ガスと酸素ガスの混合雰囲気下の処理であるので、純酸素の場合と同じ圧力(例えば200気圧)を酸素分圧で達成しようとするれば混合雰囲気としての全圧を大幅に高めることができる。例えば不活性ガスと酸素の混合モル比を1:1にしたときは全圧を400気圧に、また4:1にしたときは全圧を1000気圧にすることも可能となり、これによって $\text{Cu}$ 原子の拡散が更に高められ、 $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物超電導体を生成し易くなるものと考えられる。またこのことは、純酸素によって全圧力を高くする場合と比べ、操業上の安全性の見地からも大きな利点であると言える。

HIP処理における温度は、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 型酸化物の生成を抑制し、 $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 型酸化物の生成を促進するという観点から、少なくとも850℃以上であることが必要であるが、1100℃を超えると

$R, Ba, Cu, O_2$  が生成して混相となりやすいので処理温度の上限は  $1100^{\circ}\text{C}$  とする必要がある。

一方、本発明において  $(R_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_7$  型酸化物における  $Ca$  置換量（即ち  $x$  の範囲）を  $0.001 \sim 0.5$  とした理由は下記の通りである。即ち  $Ca$  置換の効果が現われるのは  $x$  が  $0.001$  以上のときであり、また本発明の製造条件下においては  $x$  が  $0.5$  を超えて形成されることはほとんどないからである。尚好ましい範囲は  $0.001 \sim 0.2$  である。

尚本発明の HIP 処理前の原料粉末の組成は必ずしも  $(R+Ca):Ba:Cu=1:2:4$  にする必要はなく、これからはずれた組成であっても HIP 処理によって実質的に  $(R_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_7$  相が生成されておればよい。しかしこの相を安定的に生成させるためにはやはり原料粉末の組成を  $(R+Ca):Ba:Cu=1:2:4$  にするのが好ましい。

但し、本発明における HIP 処理は高温高压雰

囲気で行なうものであるから、用いるシース材としては上記雰囲気能耐得るものを使用する必要がある。こうした観点からすれば、銀シース材は溶融する可能性もあるので、本発明で用いるシース材としてはより融点の高い例えば銅シース材が最適である。

尚シース材を用いて線材を製造するに当たって、焼結時の雰囲気酸素のシース透過性を良好にする為、シース材に螺旋状の溝を形成することも知られているが、本発明に係る酸化物超電導体は高温処理によっても酸素の放出がないことから線材加工時の焼結の際にもこの様な技術をそのまま適用することができる。従って、熱的に不安定な  $RBa_2Cu_3O_7$  型酸化物と異なり、HIP 処理による酸化物超電導体の生成及び線材の緻密化の為の焼結の一連の手順を上記の様なシース材を用いて行なうことができ、工程の簡略化も図れる。

以下本発明を実施例によって詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のもので

はなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

#### [実施例]

##### 実施例 1

純度 99.9% の  $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$ 、 $CaCO_3$  の各粉末を用い、化学組成式  $(Y_{0.9}Ca_{0.1})Ba_2Cu_3O_7$  となる様に混合し、空気中で  $880^{\circ}\text{C}$  にて 16 時間の仮焼処理を行なった。仮焼粉を粉碎した後、外径 4mm、内径 3mm、長さ 80mm の銅パイプ（シース材）に封入し、これをスエーシ加工によって外径  $0.75\text{mm}$  まで伸線した。これを  $800^{\circ}\text{C}$  で 10 時間仮焼した後、銅パイプ表面にアクリル樹脂を螺旋状に（ピッチ  $15.5\text{mm}$ 、幅  $1.2\text{mm}$ ）塗布した。次いで  $50^{\circ}\text{C}$  の硫酸中に浸漬してアクリル樹脂が塗布されていない部分を溶融して螺旋状溝を形成し、その後アセトンでアクリル樹脂を除去した。このときの銅パイプの状態を第 1 図に示す。

第 1 図に示した銅パイプを  $1.5\text{cm}$  単位の試料と

し、これを  $Ar-80\%$ 、 $O_2-20\%$  の混合ガス雰囲気下、全圧  $1000\text{atm}$ （酸素分圧  $200$ ）で  $830^{\circ}\text{C}$ 、 $880^{\circ}\text{C}$ 、 $930^{\circ}\text{C}$ 、 $980^{\circ}\text{C}$  の各温度で 10 時間の HIP 処理を行なった後、同圧同一雰囲気下で  $800^{\circ}\text{C}$  の温度で 5 時間の HIP 処理（焼結）を行なった。

得られた酸化物超電導体線材の超電導特性を調査したところ、第 1 表に示す結果が得られた。尚第 1 表中  $J_c$  は登業温度（ $77\text{K}$ ）での臨界電流密度である。

第 1 表

| 第 1 次<br>保持温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_c$<br>( $\text{K}$ ) | $J_c^*$<br>( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| 830                                  | 58                      | —                                     |
| 880                                  | 85                      | —                                     |
| 930                                  | 87                      | 2210                                  |
| 980                                  | 88                      | 5290                                  |

\*  $J_c$  は、 $0.5\text{mV}/\text{cm}$  で規定したときの  $10$  箇のサンプルの平均値を示す。

次に、 $980^{\circ}\text{C}$  で処理した銅パイプを溶かし内

部の酸化物超電導体粉末のX線回折を行なったところ、第2図に示す結果が得られた。また超電導特性を振動試料型磁力計を用いて測定したところ、第3図に示す結果が得られた。

これらの結果から明らかな様に、本発明によれば  $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_8$  がほぼ単相化したものが得られており、Tcも90 K程度と高い値を示していることがわかる。

次に、得られた酸化物超電導体の熱重量分析を行なったところ、第4図に示す結果が得られた。第4図から明らかな様に、本発明で得られた酸化物超電導体線材は850℃付近まで酸素の抜けがなく重量が変化していないことが分かる。

#### [発明の効果]

以上述べた如く本発明方法によれば、液体窒素温度よりも十分高い超電導遷移温度を有し、且つ高温条件下で酸素の抜け出しが少ない  $(R_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_4O_8$  型酸化物超電導体線材が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

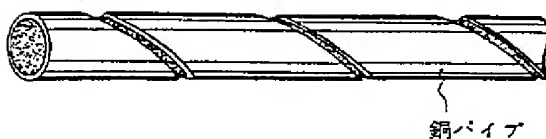
第1図は螺旋状溝を形成した銅パイプの状態を示す説明図、第2図は本発明によって得られた酸化物超電導体のX線回折パターンを示すグラフ、第3図は本発明によって得られた酸化物超電導体の超電導特性を示すグラフ、第4図は本発明によって得られた酸化物超電導体の熱重量分析結果を示すグラフである。

出願人 財団法人 国際超電導産業  
技術研究センター

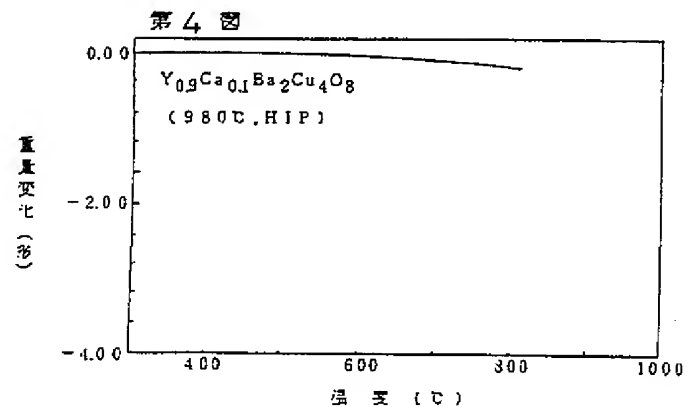
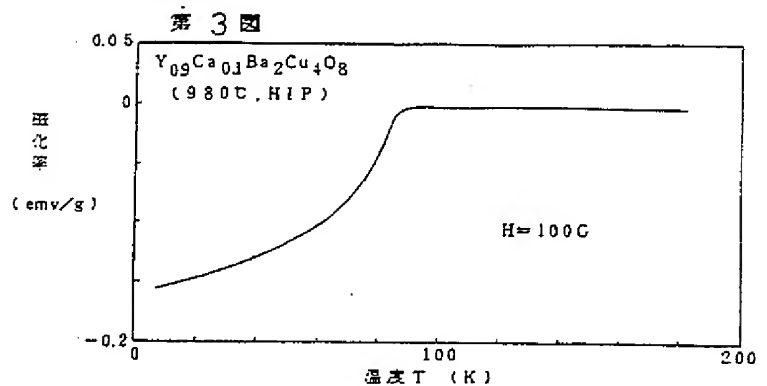
出願人 株式会社 神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木 久一

第1図



銅パイプ



第 2 図

